



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:
Tardieu *et al.*

Application No.: 10/044,608

Filed: January 11, 2002

For: METHOD FOR OBTAINING A
STABILIZED PHOTOCHROMIC LATEX,
LATEX OBTAINED, AND
APPLICATION TO OPHTHALMIC
OPTICS

Group Art Unit: 1714

Examiner: K. Sanders

Atty. Dkt. No.: ESSR:059US

RECEIVED
OCT 23 2003
TC 1700

CERTIFICATE OF MAILING
37 C.F.R. § 1.8

I hereby certify that this correspondence is being deposited
with the U.S. Postal Service as First Class Mail in an
envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O.
Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on the date below:

October 10, 2003

Date

Mark B. Wilson

**SUBMISSION OF FOREIGN PRIORITY DOCUMENT
PURSUANT TO 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants respectfully submit herewith a certified copy of French Patent Application
No. 01/00343 filed January 11, 2001, for the above-referenced application.

While it is believed that no fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 to 1.21 are occasioned by the filing of this request, should the Commissioner determine otherwise, the Commissioner is hereby authorized to deduct said fees from Fulbright & Jaworski Deposit Account No. 50-1212/ESSR:059US.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'MBW', is written over the typed name.

Mark B. Wilson
Reg. No. 37,259
Attorney for Applicants

FULBRIGHT & JAWORSKI L.L.P.
600 Congress Avenue, Suite 2400
Austin, Texas 78701
512.536.3035 (voice)
512.536.4598 (fax)

Date: October 10, 2003



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

02 juin 2002

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES 11 JAN. 2001 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 0100342 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT DATE DE DÉPÔT 11 JAN. 2001	Alain CATHERINE 7, rue de Madrid 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: FR63261M	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		PROCÉDE D'OBTENTION D'UN LATEX PHOTOCHROMIQUE STABILISÉ, LATEX OBTENU ET APPLICATION A L'OPTIQUE OPHTALMIQUE	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
4-1 DEMANDEUR			
Nom	ESSILOR INTERNATIONAL-COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE		
Rue	147, rue de Paris		
Code postal et ville	94227 CHARENTON CEDEX		
Pays	France		
Nationalité	France		
Forme juridique	Société anonyme		
5A MANDATAIRE			
Nom	CATHERINE		
Prénom	Alain		
Qualité	CPI: bm [92-1045]		
Cabinet ou Société	CABINET HARLE ET PHELIP		
Rue	7, rue de Madrid		
Code postal et ville	75008 PARIS		
N° de téléphone	0153046464		
N° de télécopie	0153046400		
Courrier électronique	cabinet@harle.fr		
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages Détails
Désignation d'inventeurs			
Description	fr63261m1.doc	17	
Revendications	fr63261m1.doc	6	28
Abrégé	fr63261m1.doc	1	
Listage de séquences			
Rapport de recherche			
Chèque			
7 RAPPORT DE RECHERCHE			
Etablissement immédiat			

8 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	FRF	250.00	1.00	250.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	FRF	2 100.00	1.00	2 100.00
068 Revendication à partir de la 11ème	FRF	115.00	18.00	2 070.00
Total à acquitter	FRF			4 420.00
9 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE				

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



CATHERINE Alain
C.P.I. bm (92-1045 i)
Cabinet HARLE ET PHELIP

L'invention concerne d'une manière générale un procédé d'obtention d'un latex photochromique dont les propriétés, en particulier photochromiques, restent stables au cours du temps, les latex photochromiques ainsi stabilisés et leur application à l'optique
5 ophtalmique.

Il est déjà connu de préparer des latex photochromiques par polymérisation en émulsion aqueuse de monomères acryliques ou méthacryliques comprenant un ou plusieurs composé(s) photochromique(s).

10 Ces latex photochromiques sont classiquement obtenus en préparant une première solution comprenant le ou les monomère(s), le ou les composé(s) photochromique(s) et une deuxième solution comprenant le milieu de dispersion, généralement de l'eau et un agent tensioactif, en mélangeant les deux solutions avec une agitation vigoureuse pour obtenir
15 une pré-émulsion. La pré-émulsion est alors transférée en une seule fois dans un réacteur et est dégazée sous azote avec agitation. A la fin du dégazage, on introduit l'amorceur de polymérisation généralement en solution dans un solvant (typiquement de l'eau) et on effectue la polymérisation à chaud pour obtenir le latex.

20 Le latex obtenu est alors grossièrement filtré sur tissu puis stocké à l'abri de la lumière.

Un tel procédé d'obtention d'un latex à propriétés photochromiques est décrit dans le document FR 2.790.264.

La demande de brevet français N°00 14903 déposée le 17 novembre
25 2000 décrit l'utilisation de mini-émulsions pour la préparation de latex photochromiques.

Plus particulièrement, selon ce procédé, l'obtention d'un latex photochromique comprend la préparation d'un mélange comprenant au moins un monomère à groupement $C=C$ polymérisable par voie radicalaire,
30 au moins un composé photochromique organique, au moins un agent tensioactif, de l'eau et éventuellement un amorceur de polymérisation, le traitement du mélange obtenu pour former une mini-émulsion comprenant une phase organique dispersée sous forme de gouttelettes ayant un diamètre de 50 à 500 nm, de préférence 50 à 300 nm, dans une phase
35 aqueuse, l'addition à la mini-émulsion d'un amorceur de polymérisation, si

celui-ci n'a pas été introduit initialement, ou une quantité supplémentaire d'amorceur par rapport à la quantité introduite initialement, la polymérisation du mélange réactionnel obtenu et la récupération du latex photochromique.

5 De préférence, le mélange initial est obtenu en préparant séparément une première solution comprenant le ou les monomère(s), le ou les composé(s) photochromique(s) et éventuellement le ou les agent(s) de stabilisation et une deuxième solution comprenant l'eau et le ou les agent(s) tensioactif(s), puis en réunissant les deux solutions.

10 La mini-émulsion est obtenue par exemple par émulsification au moyen d'un micro-fluidiseur tel que le micro fluidiseur décrit dans le brevet US 4.533.254.

L'utilisation de mini-émulsions pour la polymérisation en émulsion est également décrite dans les documents FR 2.785.904, EP 852.239,
15 US 5.569.716, US 5.653.965 et WO 98/50436.

Les latex obtenus par les procédés classiques et le procédé de polymérisation en mini-émulsion, bien que donnant pleine satisfaction lorsqu'ils sont déposés et séchés peu de temps après leur obtention, présentent cependant l'inconvénient d'une perte significative de leurs
20 propriétés photochromiques au cours du temps.

Plus précisément, les dosages par chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC) effectués sur des latex photochromiques, quels que soient leurs procédés d'obtention, classique ou par mini-émulsion, ont révélé une baisse de la teneur en composés photochromiques dans le temps
25 au sein du latex liquide. Cette dégradation est généralement très rapide et peut conduire à une diminution de 50% de la teneur en composés photochromiques dans le latex liquide, en un mois.

Le problème de la stabilisation des composés photochromiques présents dans des résines pour couches minces a déjà été abordé dans l'art
30 antérieur, mais il s'agit alors le plus souvent de stabiliser ceux-ci vis-à-vis de dégradations extérieures comme la lumière, et en particulier les rayonnements UV.

Ainsi, le brevet US 5.914.174 décrit des résines photochromiques comprenant des additifs tels que des antioxydants, des agents piègeurs de
35 radicaux et des absorbeurs UV. En particulier, il est précisé dans ce brevet

que l'utilisation d'amines encombrées et d'agents d'élimination d'espèce à l'état excité augmente les performances vis-à-vis des intempéries.

Dans le cas des latex, le problème technique qui se pose est celui de la dégradation des composés photochromiques au sein des latex liquides, c'est-à-dire avant leur application en film, et même en l'absence de tout
5 facteur extérieur susceptible d'altérer ou de dégrader les propriétés des composés photochromiques.

Il est particulièrement significatif de noter que la dégradation des latex photochromiques se produit même lorsque ceux-ci sont conservés dans des récipients fermés, à l'abri de l'air ambiant et en l'absence de
10 lumière. Il s'agit donc là d'un problème tout à fait spécifique aux latex.

L'invention a donc pour objet de fournir un procédé d'obtention d'un latex photochromique dont les propriétés, en particulier photochromiques, restent stables au cours du temps, en particulier lorsque ce latex est
15 conservé à l'abri de l'air ambiant et en l'absence de lumière.

L'invention a également pour objet un latex photochromique stabilisé, dont les propriétés photochromiques restent stables au cours du temps, en particulier lorsque ce latex est conservé à l'abri de l'air ambiant et en l'absence de la lumière.

L'invention a encore pour objet des substrats, en particulier des articles d'optique tels que des lentilles ophtalmiques, revêtus de films séchés des latex tels que définis ci-dessus.
20

Les buts ci-dessus sont atteints selon l'invention par un procédé d'obtention de latex photochromiques comprenant une polymérisation en émulsion aqueuse d'un mélange polymérisable initial comprenant un ou
25 plusieurs monomère(s) organique(s) à groupement $C=C$ polymérisable par voie radicalaire et un ou plusieurs composé(s) photochromique(s) jusqu'à obtention d'un latex final, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition au mélange polymérisable initial, au cours de la polymérisation du mélange
30 polymérisable initial ou au latex final d'une quantité effective d'au moins un agent de stabilisation choisi parmi les composés du cyclohexène et les composés comprenant une insaturation éthylénique ne faisant pas partie d'un cycle aromatique et qui comporte, en position α par rapport à l'insaturation éthylénique, un atome de carbone portant un groupe hydroxy
35 libre.

De préférence, l'agent de stabilisation est introduit dans le mélange polymérisable initial.

Dans la présente demande, on entend par latex final un latex dont la teneur en extrait sec n'évolue plus dans le temps. Généralement, le latex final est obtenu au bout d'environ 1 heure de réaction.

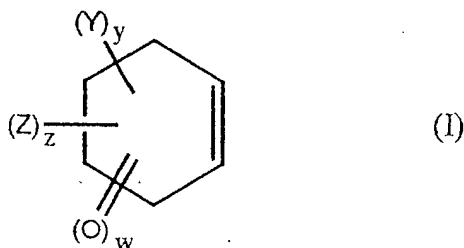
L'invention concerne également un latex photochromique stabilisé comprenant une dispersion dans une phase aqueuse de particules de polymères résultant de la polymérisation en phase aqueuse d'un mélange d'un ou plusieurs monomères organiques à groupement C=C polymérisable par voie radicalaire et un ou plusieurs composés photochromiques et une quantité effective d'au moins un agent de stabilisation choisi parmi les composés du cyclohexène et les composés comprenant une insaturation éthylénique ne faisant pas partie d'un cycle aromatique et qui comportent, en position α par rapport à l'insaturation éthylénique, un atome de carbone portant un groupe hydroxy libre.

Les agents de stabilisation des propriétés photochromiques selon l'invention sont des composés connus comme agents anti-jaunissement dans des formulations à base de diméthacrylates de bisphénol A ou de diallylcarbonate de bisphénol A. Ces agents sont décrits entre autres dans les brevets US 5.702.825 et EP 224.123.

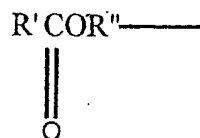
Plus particulièrement, ces agents de stabilisation sont des composés du cyclohexène et les composés comprenant une insaturation éthylénique ne faisant pas partie d'un cycle aromatique et qui comportent, en position α par rapport à l'insaturation éthylénique, un atome de carbone portant un groupe hydroxy libre.

Les agents de stabilisation préférés sont les dérivés du cyclohexène.

On peut utiliser comme agent de stabilisation une grande variété de composés cyclohexéniques. Les composés cyclohexéniques peuvent être représentés par la formule :



dans laquelle chaque Y est indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, Z est un groupe hydroxyle, 2-oxo-éthyle, hydroxyalkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, alcoxycarbonyle ayant de
 5 2 à 5 atomes de carbone, où



dans laquelle R' est un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de
 10 carbone et R'' est un radical alcane di-yle ayant de 2 à 4 atomes de carbone ou alkylidène ayant de 1 à 5 atomes de carbone, y est un entier de 0 à 3, z représente 0 ou 1, w représente 0 ou 1, et la somme de z et w est égale à 0 ou 1.

Y est de préférence un groupe méthyle. Les groupes représentés par
 15 Y peuvent être identiques ou différents.

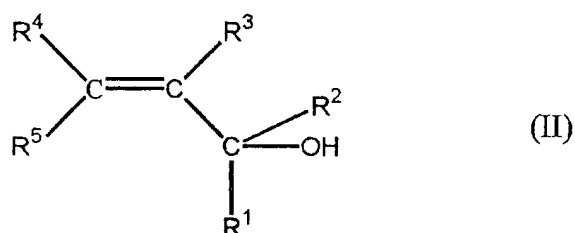
Lorsque Z est groupe hydroxyalkyle, c'est typiquement un groupe hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, ou 1-hydroxy-1-méthyléthyle. Lorsque Z est un alcoxy carbonyle, il renferme typiquement 2 ou 3 atomes de carbone. Le groupe préféré est le groupe méthoxycarbonyle. R' est de
 20 préférence un groupe méthyle, éthyle ou propyle. Lorsque R'' est un groupe alcane di-yle, il peut être linéaire ou ramifié. Le groupe préféré est le groupe éthane di-yle. Lorsque R'' est un groupe alkylidène, c'est classiquement le groupe méthylène ou un méthyl éthylidène. De préférence, y est égal à 0 ou 1. De même, de préférence z est égal à 0 ou 1. De
 25 préférence encore, w est égal à 0.

A titre d'exemple de composés cyclohexéniques pouvant être utilisés dans l'invention, on peut citer le cyclohexène, l' α -terpinéol, le terpinène-4-ol, l' α -terpinylacétate, l' α -terpinylpropionate, l' α -terpinylbutyrate, le 1-méthyl-1-cyclohexène, le 3-méthyl-1-cyclohexène, le 4-méthyl-1-
 30 cyclohexène, le méthyl-1-cyclohexène-1-carboxylate, le 3-méthyl-2-cyclohexène-1-ol, le 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one, le 4-isopropyl-2-cyclohexène-1-one, le 3,5-diméthyl-2-cyclohexène-1-one, le 4,4-diméthyl-2-cyclohexène-1-one, l'isophorone, le 2,6,6-triméthyl-1-cyclohexène-1-

acétaldéhyde, et le 3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ole. Les dérivés cyclohexéniques préférés sont le cyclohexène, l' α -terpinylacétate, l' α -terpinylpropionate et l' α -terpinylbutyrate, tout particulièrement le cyclohexène, l' α -terpinylacétate ou un mélange de ceux-ci.

5 Les composés à insaturation éthylénique convenant pour l'invention comprennent comme indiqué précédemment une insaturation éthylénique ne faisant pas partie d'un cycle aromatique et comportent en position α par rapport à l'insaturation éthylénique un atome de carbone portant un groupe hydroxylique et qui de préférence est lié au moins à un atome d'hydrogène.

10 Ces composés à insaturation éthylénique sont de préférence choisis parmi les composés de formule :



15 dans laquelle R^1 , R^2 représentent l'hydrogène où l'un des groupes R^1 et R^2 représente l'hydrogène, cependant que l'autre forme avec le groupe R^5 un cycle en $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ qui peut être substitué par un ou plusieurs groupes alkyle linéaires ou ramifiés en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un ou plusieurs groupes alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_4$; où un des groupes R^1 , R^2 peut représenter l'hydrogène
 20 cependant que l'autre représente un groupe alkyle aliphatique en $\text{C}_1\text{-C}_6$, un groupe hydrocarboné cyclique en $\text{C}_4\text{-C}_{16}$ ou un groupe hydrocarboné aromatique en $\text{C}_6\text{-C}_{16}$;

R^3 , R^4 et R^5 , indépendamment les uns des autres, représentent l'hydrogène ou un groupe alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_6$ qui peut être substitué par un ou
 25 plusieurs groupes OH et dans lesquels la chaîne peut être interrompue par un ou plusieurs groupes éther, ester ou cétone ; un groupe hydrocarboné aromatique en $\text{C}_6\text{-C}_{16}$ ou un groupe hydrocarboné cyclique en $\text{C}_4\text{-C}_{16}$; R^5 peut former, avec un des groupes R^1 ou R^2 , un cycle en $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ qui peut être substitué par un ou plusieurs groupes alkyle linéaires ou ramifiés en
 30 $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un ou plusieurs groupes alkylène $\text{C}_2\text{-C}_4$;

R^3 et R^4 peuvent former un cycle en C_5-C_{10} qui peut être substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou groupes alkylène en C_2-C_4 ;

Deux ou plus des atomes de carbone du cycle en C_5-C_{10} formés avec R^1 ou R^2 et R^5 ou avec R^3 et R^4 , peuvent être liés par un pont
5 hydrocarboné.

Selon l'invention, le groupe alkyle en C_1-C_6 est de préférence un groupe méthyle ou éthyle.

De préférence, R^1 et R^2 représentent l'hydrogène, R^3 représente un groupe méthyle, R^4 représente l'hydrogène ou un groupe méthyle et R^5
10 représente l'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle ou un groupe CH_2OH .

Les composés à insaturation éthylénique de formule (II) préférés sont l'alcool allylique, l'alcool méthallylique, l'alcool crotylique, le 2-cyclohexène-1-ol, le trans-2-hexène-1-ol, le cis-2-butène-1-4-diol, le 3-
15 méthyl-2-butène-1-ol, le trans-2-méthyl-3-phényl-2-propane-1-ol, le 3-butène-2-ol, le carvéol, le myrténol, le verbenol et l'alcool transcinnamylique.

Le composé à insaturation éthylénique particulièrement préféré est le 3-méthyl-2-butène-1-ol (MBOL).

20 Comme indiqué ci-dessus, le ou les agent(s) de stabilisation des propriétés photochromiques peuvent être introduits à tout moment au cours de la préparation du latex, et en particulier dans le mélange de monomères initial ou dans le latex final, c'est-à-dire en fin de synthèse du latex, lorsque l'extrait sec obtenu est stable et n'évolue plus au cours du temps. Cette fin
25 de synthèse intervient généralement après 1 heure de réaction.

De préférence, toutefois, l'introduction du ou des agent(s) de stabilisation des propriétés photochromiques se fait dans le mélange polymérisable initial.

La quantité d'agent de stabilisation introduite peut varier dans de
30 larges mesures, mais doit être au moins suffisante pour obtenir une stabilisation significative des propriétés photochromiques du latex final.

Généralement, la quantité du ou des agent(s) de stabilisation ajoutée représente 0,1 à 10% en masse, de préférence 1 à 10% en masse et mieux environ 5% en masse par rapport à la masse des monomères du mélange
35 initial.

Les monomères polymérisables par voie radicalaire convenant pour la présente invention peuvent être aromatiques ou non aromatiques.

Les monomères recommandés sont des monomères de type (méth)acrylate d'alkyle, de préférence de type mono(méth)acrylate.

5 Les groupements alkyle sont de préférence des groupements alkyle en C_1 - C_{10} , tels que méthyle, éthyle, propyle et butyle.

Parmi les monomères préférés, on peut citer les acrylates et les méthacrylates de méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle ou encore des dérivés bisfonctionnels tels que le butane diol di(méth)acrylate ou
10 trifonctionnels tels que le triméthylol propane tri(méth)acrylate.

Parmi les monomères aromatiques préférés, on peut citer des composés aromatiques monofonctionnels tels que le phényl(méth)acrylate, le benzyl(méth)acrylate, le phénoxyéthyl(méth)acrylate, et le styrène.

On peut également utiliser des mélanges de ces monomères, en
15 particulier des mélanges de monomères d'alkyle en C_2 - C_{10} et de méthacrylate d'alkyle en C_1 - C_3 .

Les composés photochromiques organiques convenant dans la présente invention sont tous composés organiques présentant des propriétés photochromiques. Ces composés sont bien connus dans la
20 technique.

Les composés préférés sont les chromènes et les spirooxazines.

Les chromènes sont décrits entre autres dans les documents
US 3.567.605, US 5.066.818, US 5.645.767, US 5.656.206,
WO 93/17071, WO 94/20869, FR 2.688.782, FR 2.718.447, EP 0.401.958
25 et EP 0.562.915.

Les spirooxazines sont également des composés photochromiques bien connus. De tels composés sont décrits, entre autres, dans les brevets
US 5.114.621, EP 0.245.020, JP A 03251587, WO 96/04590 et
FR 2.763.070.

30 Le composé photochromique est introduit en quantité suffisante pour obtenir l'effet photochromique recherché dans les films finaux de latex.

Les concentrations en composés photochromiques varient généralement de 1 à 10%, de préférence de 2 à 7% en masse par rapport à la masse des monomères polymérisables présents dans le latex.

Pour favoriser la solubilisation du composé photochromique, on peut éventuellement rajouter dans ce mélange une faible quantité d'un solvant du composé photochromique, par exemple de la N-méthylpyrrolidone dans le cas des chromènes. La quantité de solvant rajoutée peut aller jusqu'à
 5 20% en masse (selon la solubilité du composé photochromique) par rapport à la masse des monomères polymérisables présents dans le mélange initial.

Comme cela est également classique, le mélange polymérisable initial peut comporter un agent tensioactif. L'agent tensioactif peut être ionique, non ionique ou amphotère. Parmi les agents tensioactifs ioniques,
 10 on peut citer le dodécylsulfate de sodium, le dodécylbenzène sulfate de sodium, le sulfonate de sodium, les sulfates d'alcool gras éthoxylés et le bromure de céthyltriméthyl ammonium (CTAB), l'acide azobiscyanopentanoïque (dissous et neutralisé).

Parmi les tensioactifs non ioniques, on peut citer les alcools gras
 15 éthoxylés.

On peut évidemment utiliser un mélange d'agents tensioactifs dans le mélange de polymérisation initial.

Le mélange polymérisable initial comporte en outre un amorceur de polymérisation.

20 L'amorceur de polymérisation peut être tout amorceur classiquement utilisé. Il peut être soluble dans l'eau ou la phase organique.

Les amorceurs solubles dans l'eau utilisés pour la polymérisation des compositions selon l'invention sont des sels et composés possédant au moins une fonction hydrophile.

25 Parmi ces sels et composés, on peut citer des persulfates des métaux alcalin et d'ammonium, en particulier les persulfates de sodium ou de potassium, l'eau oxygénée, le dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane).

On peut également utiliser des peroxydes partiellement
 30 hydrosolubles tels que le peracide succinique et l'hydroperoxyde de t-butyle.

On peut également employer des systèmes redox tels que les persulfates associés à un ion ferreux.

Egalement, on peut utiliser l'hydroperoxyde de cumyle ou l'eau
 35 oxygénée, en présence d'ions ferreux, sulfites ou bisulfites.

Parmi les amorceurs solubles dans la phase organique, on peut citer l'azobisisobutyronitrile (AIBN). L'amorceur peut être ajouté en une seule fois dans le mélange polymérisable initial, mais il est également possible de le rajouter de façon semi-continue durant la réaction de polymérisation.

5 La phase aqueuse du latex peut comporter uniquement de l'eau ou elle peut comprendre un mélange d'eau et de solvant approprié, par exemple pour aider à la filmification. La phase aqueuse peut comporter également un tampon, par exemple NaHCO_3 . Lorsqu'un solvant est présent, il peut généralement représenter jusqu'à 10% en masse de la phase
10 aqueuse, de préférence moins de 5% en masse et mieux encore moins de 2% en masse.

De préférence, la phase aqueuse comprend uniquement de l'eau.

Comme indiqué précédemment, la polymérisation en émulsion du mélange polymérisable initial de monomères peut s'effectuer de manière
15 classique ou par la technique dite de « mini-émulsion ».

Lorsqu'on utilise la technique de mini-émulsion, on peut également rajouter au mélange polymérisable initial de monomères un agent de stabilisation de la mini-émulsion.

Cet agent de stabilisation d'une mini-émulsion peut être un alcane,
20 un alcane halogéné ou un monomère polymérisable ou non, comportant une chaîne grasse telle qu'un alcool gras ou un ester d'alcool gras.

Les agents de stabilisation préférés sont l'hexadécane, l'alcool cétylique et le méthacrylate de stéaryle.

L'agent particulièrement préféré est le méthacrylate de stéaryle car il
25 s'intègre dans le réseau, en raison de la présence de la fonction méthacrylate.

La teneur en agents de stabilisation dans le mélange varie généralement de 0,1 à 10%, de préférence de 2 à 6% en masse par rapport à la masse de monomères polymérisables présents dans le mélange initial.

30 Le dépôt sur des substrats des latex selon l'invention peut s'effectuer par toute méthode classique : centrifugation, pulvérisation, ou en combinant l'un et l'autre de ces procédés.

Dans les exemples suivants, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en masse.

EXEMPLES 1 A 5 ET EXEMPLE COMPARATIF A

Des agents de type méthyl-2-butène-1-one et cyclohexène ont été introduits dans les formulations (5% en masse par rapport à la masse totale de monomère du mélange initial).

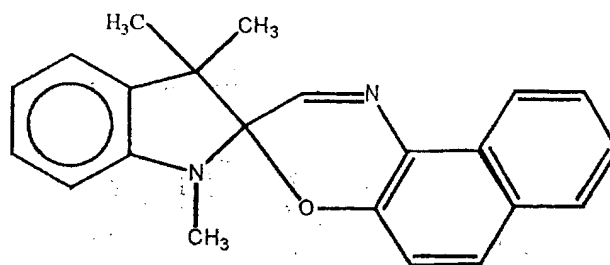
5 Les compositions des mélanges polymérisables initiaux utilisés sont données dans le tableau I ci-dessous :

TABLEAU I

Composition du mélange polymérisable initial

	N°						
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
<u>Monomère polymérisable</u>							
Méthacrylate de butyle (g)	46,4	46,4	46,4	46,4	46,4	46,4	46,4
<u>Composé photochromique</u>							
Spiro A* (g)	3,25	3,25	3,25	3,25	3,25	-	-
Spiro I** (g)	-	-	-	-	-	3,25	-
Spiro B *** (g)	-	-	-	-	-	-	3,25
<u>Agent de stabilisation des Propriétés photochromiques</u>							
MBROL (g)	-	2,32	-	2,32	-	-	-
Cyclohexène (g)	-	-	-	-	2,32	2,32	-
Terpinyl acétate	-	-	-	-	-	-	2,32
<u>Agent de stabilisation de mini-émulsion ****</u>							
Méthacrylate de stéaryle (g)	2,32	-	-	2,32	2,32	2,32	2,32
<u>Tensioactif</u>							
CTAB (g)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<u>Amorceur *****</u>							
Hydrochlorure de 2,2-azobis(2-amidinopropane) (g)	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
<u>Eau</u>	73	73	73	73	73	73	73

* Spiro A



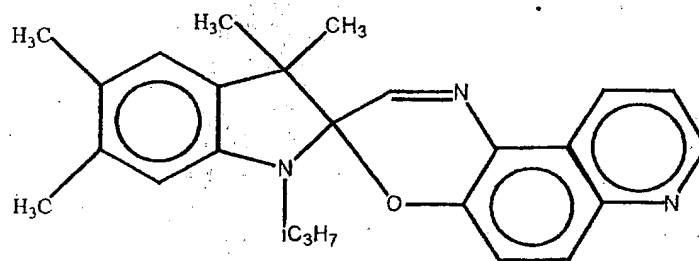
5

** PC1

Mélange de 2-naphtopyranes selon US 5.645.767 et 5.656.206.

10

*** Spiro B



15

**** Non utilisé dans le procédé classique. Utilisé uniquement pour la mini-émulsion.

20 ***** Solution de 0,48g, diluée dans 4,8g d'eau.

Les latex ont été préparés soit par un procédé de polymérisation en émulsion classique, soit par un procédé de polymérisation en mini-émulsion.

25 Les mélanges initiaux ont été préparés en combinant une solution A contenant le monomère polymérisable, éventuellement l'agent de stabilisation des propriétés photochromiques et l'agent de stabilisation de

mini-émulsion et le composé photochromique à une solution B contenant le tensioactif et de l'eau.

Les émulsions classiques ont été obtenues par simple agitation mécanique des mélanges.

5 Pour obtenir les mini-émulsions, les mélanges sont traités en une seule passe dans un microfluidiseur STANSTED FLUID POWER LTD ; modèle nm-CEN 7400 H à une pression de 70 MPa.

Les émulsions classiques et mini-émulsions sont ensuite transférées dans un réacteur et soumises à un dégazage sous azote pendant 30 minutes à 60°C, sous agitation avec un agitateur tournant à 250 tours par minute.

On a alors préparé une solution d'amorceur en dissolvant 0,48g de dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dans 4,8g d'eau et on ajoute en une seule fois cette solution dans le réacteur contenant 103g d'émulsion ou mini-émulsion pour initier la réaction de polymérisation.

15 La polymérisation est effectuée à une température de 60°C.

A la fin de la polymérisation, on arrête le chauffage et on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante (23°C) et éventuellement, on ajoutait la quantité appropriée d'agent de stabilisation des propriétés photochromiques lorsque celui-ci n'a pas été ajouté dans le mélange polymérisable initial.

20 Les conditions de préparation des latex des exemples comparatifs A et 1 à 5 sont données dans le Tableau II ci-après :

TABLEAU II

25

Exemple N°	Mélange initial	Type d'émulsion	Ajout d'agent de stabilisation des propriétés photochromiques dans le latex final	
			MBOL (g)	Cyclohexène (g)
Comparatif A	M1	Mini-émulsion	-	-
1	M2	Classique	-	-
2	M3	Classique	2,32	-
3	M4	Mini-émulsion	-	-
4	M5	Mini-émulsion	-	-
5	M6	Mini-émulsion	-	-
6	M7	Mini-émulsion	-	-

L'évolution des latex obtenus a été suivie par dosage HPLC du colorant photochromique.

Pour se faire, on a réalisé dans le temps divers prélèvements des latex et on réalisait, à partir de ces prélèvements par dépôt centrifuge (200
5 tours par minute pendant 10 secondes, puis 1000 tours par minute pendant 10 secondes), sur des verres SIGMAL et séchage en étuve à 50°C, des films transparents photochromiques, d'épaisseur 3,7 µm.

On récupérait les films et on extrayait les composés photochromiques avec 10 ml d'acétonitrile à 80°C en présence d'un étalon
10 interne KEMIX n°16. Cette extraction s'effectuait pendant 20mm. Après agitation, la solution était filtrée puis analysée par chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC) en phase inverse. La chromatographie était effectuée sur colonne KROMASIL® C18
15 (TOUZART et MATIGNON).

Le solvant d'élution était un mélange d'acétonitrile/eau (80/20) en mode d'élution isocratique ou en mode gradient et la vitesse d'élution était de 1 ml/min. Le détecteur utilisé était un détecteur WATERS 484 à 230 nm.

20 Le rendement (%) en composés photochromiques est le ratio de la quantité de composé photochromique retrouvé dans le film par rapport à la quantité théorique attendue.

Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le Tableau III ci-après :

TABLEAU III

Exemple N°	Date du dosage	Teneur en composé photochromique (%) *
Comparatif A	02/03/2000	6
	29/03/2000	4,08
	11/05/2000	2,5
Sous forme de film séché en date du 29/02/00	29/03/2000	6
	11/05/2000	6
1	29/03/2000	6
	11/05/2000	5,6
2	29/03/2000	6
	11/05/2000	3,3
3	23/06/2000	5,3
	02/08/2000	4,8
	12/09/2000	3,3
4	23/06/2000	5,4
	02/08/2000	5,4
	12/09/2000	5,4
5	18/08/2000	4,1
	12/09/2000	4
6	02/11/2000	5,9
	08/12/2000	5,6

Les résultats du Tableau III montrent que la teneur en composé photochromique du latex comparatif A, qui ne contient pas d'agent de stabilisation des propriétés photochromiques selon l'invention, diminue considérablement, passant de 6 à 2,5% en un peu plus de deux mois.

Il est intéressant de constater que lorsque ce même latex est appliqué sous forme de film et séché, un substrat revêtu du film reste stable pendant la même période de temps (teneur en composé photochromique stable à 6%). Cela confirme que la dégradation du composé photochromique s'effectue bien dans le latex liquide.

Les exemples 1 à 5 montrent clairement que l'addition d'un agent selon l'invention stabilise la teneur en composé photochromique dans le milieu liquide pendant des périodes d'au moins deux mois.

Les résultats montrent également que l'ajout de l'agent de stabilisation des propriétés photochromiques est, de préférence, à faire en début de polymérisation, sachant que cela ne perturbe en rien la cinétique de polymérisation.

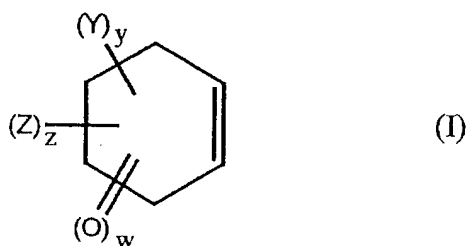
En outre, les agents cyclohexéniques semblent conduire à des durées de stabilisation plus importantes, une dégradation significative des propriétés photochromiques apparaissant à partir de deux mois avec le MBOL, ce qui n'est pas le cas avec le cyclohexène.

Enfin, le cyclohexène présente l'avantage de ne donner aucune coloration résiduelle du film.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un latex photochromique comprenant une polymérisation en émulsion aqueuse d'un mélange polymérisable initial comprenant un ou plusieurs monomères organiques à groupement $C=C$ polymérisable par voie radicalaire et un ou plusieurs composé(s) photochromique(s) jusqu'à obtention d'un latex final caractérisé en ce qu'il comprend l'addition au mélange polymérisable initial, au cours de la polymérisation du mélange polymérisable initial ou dans le latex final d'une quantité effective d'au moins un agent de stabilisation des propriétés photochromiques choisi parmi les composés du cyclohexène et les composés comprenant une insaturation éthylénique ne faisant pas partie d'un cycle aromatique et qui comportent, en position α par rapport à l'insaturation éthylénique, un atome de carbone portant un groupe hydroxy libre.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composés du cyclohexène répondent à la formule :



dans laquelle chaque Y est indépendamment un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, Z est un groupe hydroxyle, 2-oxoéthyle, hydroxyalkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, alcoxycarbonyle ayant de 2 à 5 atomes de carbone, ou un groupe $R'COOR''$ – dans lequel R' est un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et R'' est un radical alcane di-yl ayant de 2 à 4 atomes de carbone ou un radical alkylidène ayant de 1 à 5 atomes de carbone, y est un entier de 0 à 3, z est égal à 0 ou 1, w est égal à 0 ou 1, et la somme de z et w est égale à 0 ou 1.

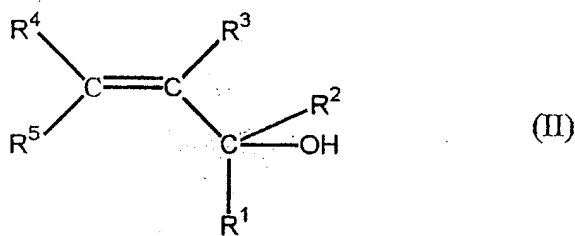
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les composés du cyclohexène sont choisis parmi le cyclohexène, l' α -terpinéol, le terpinène-4-ol, l' α -terpinylacétate, l' α -terpinylpropionate, l' α -

terpinylbutyrate, le 1-méthyl-1-cyclohexène, le 3-méthyl-1-cyclohexène, le 4-méthyl-1-cyclohexène, le méthyl-1-cyclohexène-1-carboxilate, le 3-méthyl-2-cyclohexène-1-ol, le 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one, le 4-isopropyle-2-cyclohexène-1-one, le 3,5-diméthyl-2-cyclohexène-1-one, le
 5 4,4-diméthyl-2-cyclohexène-1-one, l'isophorone, le 2,6,6-triméthyl-1-cyclohexène-1-acétaldéhyde, et le 3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé du cyclohexène est le cyclohexène.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le carbone
 10 en α du composé à insaturation éthylénique est lié à au moins un atome d'hydrogène.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les composés à insaturation éthylénique répondent à la formule :



15

dans laquelle R^1 et R^2 représentent l'hydrogène où l'un des groupes R^1 et R^2 représente l'hydrogène, cependant que l'autre forme avec le groupe R^5 un cycle en $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ qui peut être substitué par un ou plusieurs
 20 groupes alkyle linéaires ou ramifiés en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un ou plusieurs groupes alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_4$; où l'un des groupes R^1 , R^2 peut représenter l'hydrogène, cependant que l'autre représente un groupe alkyle aliphatique en $\text{C}_1\text{-C}_6$, un groupe hydrocarboné cyclique en $\text{C}_4\text{-C}_{16}$ ou un groupe hydrocarboné aromatique en $\text{C}_6\text{-C}_{16}$;

25 R^3 , R^4 et R^5 , indépendamment les uns des autres, représentent l'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ qui peut être substitué par un ou plusieurs groupes OH et dans lesquels la chaîne peut être interrompue par un ou plusieurs groupes éthers, esters ou cétone ; un groupe hydrocarboné aromatique en $\text{C}_6\text{-C}_{16}$ ou un groupe hydrocarboné cyclique en $\text{C}_4\text{-C}_{16}$; R^5
 30 peut former, avec un des groupes R^1 ou R^2 , un cycle en $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ qui peut

être substitué par un ou plusieurs groupes alkyle linéaires ou ramifiés en C_1-C_4 ou un ou plusieurs groupes alkylène C_2-C_4 ;

R^3 et R^4 peuvent former un cycle en C_5-C_{10} qui peut être substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou groupes alkylènes en C_2-C_4 ;

Deux ou plus des atomes de carbone du cycle en C_5-C_{10} formés avec R^1 ou R^2 et R^5 ou avec R^3 et R^4 , peuvent être liés par un pont hydrocarboné.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que R^1 et R^2 représentent l'hydrogène, R^3 représente le groupe méthyle, R^4 représente l'hydrogène ou un groupe méthyle et R^5 représente l'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle ou un groupe CH_2OH .

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé de formule (II) est choisi dans le groupe constitué de l'alcool allylique, l'alcool méthallylique, l'alcool crotylique, le 2-cyclohexène-1-ol, le trans-2-hexène-1-ol, le cis-2-butène-1,4-diol, le 3-méthyl-2-butène-1-ol, le trans-2-méthyl-3-phényl-2-propène-1-ol, le 3-butène-2-ol, le carvéol, le myrténol, le verbénol et l'alcool trans-cinnamylique.

9. Procédé selon la revendication, caractérisé en ce que le composé de formule (II) est le 3-méthyl-2-butène-1-ol.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité d'agent de stabilisation des propriétés photochromiques ajoutée représente 0,1 à 10% en masse, de préférence de 1 à 10% en masse, et mieux environ 5% en masse par rapport à la masse des monomères du mélange initial.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'émulsion aqueuse du mélange polymérisable initial est une mini-émulsion.

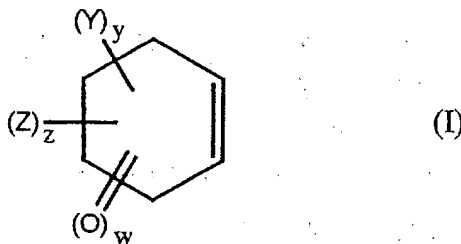
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les monomères polymérisables par voie radicalaire sont choisis parmi les acrylates d'alkyle, les méthacrylates d'alkyle et leurs mélanges.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé photochromique est choisi parmi les bromènes, les spirooxazines et leurs mélanges.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent de stabilisation des propriétés photochromiques est ajouté au mélange polymérisable initial.

15. Latex photochromique stabilisé comprenant une dispersion aqueuse de particules de polymères résultant de la polymérisation par voie radicalaire d'un ou plusieurs monomère(s) organique(s) à groupement C=C et d'un ou plusieurs composé(s) photochromique(s), caractérisé en ce qu'il comporte une quantité effective d'au moins un agent de stabilisation des propriétés photochromiques choisi parmi les composés du cyclohexène et les composés comprenant une insaturation éthylénique ne faisant pas partie d'un cycle aromatique et qui comporte, en position α par rapport à l'insaturation éthylénique, un atome de carbone portant un groupe hydroxy libre.

16. Latex selon la revendication 15, caractérisé en ce que les composés cyclohexéniques répondent à la formule :



dans laquelle chaque Y est indépendamment un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, Z est un groupe hydroxyle, 2-oxoéthyle, hydroxyalkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, alcoxycarbonyle ayant de 2 à 5 atomes de carbone, ou un groupe R'COOR'' – dans lequel R' est un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et R'' est un radical alcane di-yl ayant de 2 à 4 atomes de carbone ou un radical alkylidène ayant de 1 à 5 atomes de carbone, y est un entier de 0 à 3, z est égal à 0 ou 1, w est égal à 0 ou 1, et la somme de z et w est égale à 0 ou 1.

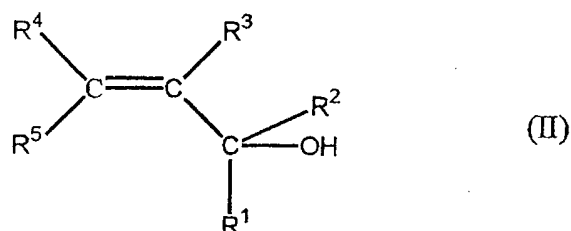
17. Latex selon la revendication 16, caractérisé en ce que les composés cyclohexéniques sont choisis parmi le cyclohexène, l' α -terpinéol, le terpinène-4-ol, l' α -terpinylacétate, l' α -terpinylpropionate, l' α -terpinylbutyrate, le 1-méthyl-1-cyclohexène, le 3-méthyl-1-cyclohexène, le 4-méthyl-1-cyclohexène, le méthyl-1-cyclohexène-1-carboxylate, le 3-

méthyl-2-cyclohexène-1-ol, le 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one, le 4-propyle-2-cyclohexène-1-one, le 3,5-diméthyl-2-cyclohexène-1-one, le 3,4-diméthyl-2-cyclohexène-1-one, l'isophorone, le 2,6,6-triméthyl-1-cyclohexène-1-acétaldéhyde, et le 3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol.

18. Latex selon la revendication 16, caractérisé en ce que le composé cyclohexénique est le cyclohexène.

19. Latex selon la revendication 15, caractérisé en ce que le carbone α du composé à insaturation éthylénique est lié à au moins un atome d'hydrogène.

20. Latex selon la revendication 15, caractérisé en ce que les composés à insaturation éthylénique répondent à la formule :



dans laquelle R^1 et R^2 représentent l'hydrogène où l'un des groupes R^1 et R^2 représente l'hydrogène, cependant que l'autre forme avec le groupe R^5 un cycle en $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ qui peut être substitué par un ou plusieurs groupes alkyle linéaires ou ramifiés en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un ou plusieurs groupes alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_4$; où l'un des groupes R^1 , R^2 peut représenter l'hydrogène, cependant que l'autre représente un groupe alkyle aliphatique en $\text{C}_1\text{-C}_6$, un groupe hydrocarboné cyclique en $\text{C}_4\text{-C}_{16}$ ou un groupe hydrocarboné aromatique en $\text{C}_6\text{-C}_{16}$;

R^3 , R^4 et R^5 , indépendamment les uns des autres, représentent l'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ qui peut être substitué par un ou plusieurs groupes OH et dans lesquels la chaîne peut être interrompue par un ou plusieurs groupes éthers, esters ou cétone; un groupe hydrocarboné aromatique en $\text{C}_6\text{-C}_{16}$ ou un groupe hydrocarboné cyclique en $\text{C}_4\text{-C}_{16}$; R^5 peut former, avec un des groupes R^1 ou R^2 , un cycle en $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ qui peut être substitué par un ou plusieurs groupes alkyle linéaires ou ramifiés en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un ou plusieurs groupes alkylène $\text{C}_2\text{-C}_4$;

R^3 et R^4 peuvent former un cycle en C_5-C_{10} qui peut être substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou groupes alkylènes en C_2-C_4 ;

Deux ou plus des atomes de carbone du cycle en C_5-C_{10} formés avec R^1 ou R^2 et R^5 ou avec R^3 et R^4 , peuvent être liés par un pont hydrocarboné.

21. Latex selon la revendication 20, caractérisé en ce que R^1 et R^2 représentent l'hydrogène, R^3 représente le groupe méthyle, R^4 représente l'hydrogène ou un groupe méthyle et R^5 représente l'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle ou un groupe CH_2OH .

22. Latex selon la revendication 20, caractérisé en ce que le composé de formule (II) est choisi dans le groupe constitué de l'alcool allylique, l'alcool méthallylique, l'alcool crotylique, le 2-cyclohexène-1-ol, le trans-2-hexène-1-ol, le cis-2-butène-1,4-diol, le 3-méthyl-2-butène-1-ol, le trans-2-méthyl-3-phényl-2-propène-1-ol, le 3-butène-2-ol, le carvéol, le myrténol, le verbénol et l'alcool transcinnamylique.

23. Latex selon la revendication 22, caractérisé en ce que le composé à insaturation éthylénique est le 3-méthyl-2-butène-1-ol.

24. Latex selon l'une quelconque des revendications 15 à 23, caractérisé en ce que la quantité d'agent de stabilisation des propriétés photochromiques présente dans le latex représente 0,1 à 10% en masse, de préférence 1 à 10% en masse, mieux environ 5% en masse par rapport à la masse des monomères du mélange initial.

25. Latex selon l'une quelconque des revendications 15 à 24, caractérisé en ce que le polymère est un polyacrylate d'alkyle, un polyméthacrylate d'alkyle ou un copolymère d'acrylate d'alkyle et de méthacrylate d'alkyle.

26. Latex selon l'une quelconque des revendications 15 à 25, caractérisé en ce que le composé photochromique est choisi parmi les chromènes, les spirooxazines et leurs mélanges.

27. Substrat revêtu d'un film formé par séchage d'un latex selon l'une quelconque des revendications 15 à 26.

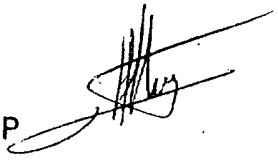
28. Substrat selon la revendication 27, caractérisé en ce qu'il est constitué par une lentille ophtalmique.

Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier	FR63261M
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0100343
TITRE DE L'INVENTION	
	PROCEDE D'OBTENTION D'UN LATEX PHOTOCHROMIQUE STABILISE, LATEX OBTENU ET APPLICATION A L'OPTIQUE OPHTALMIQUE
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	TARDIEU
Prénoms	Pascale
Rue	7, rue Plichon
Code postal et ville	75011 PARIS
Société d'appartenance	
Inventeur 2	
Nom	MAISONNIER
Prénoms	Sylvette
Rue	27, rue Nungesser et Coli
Code postal et ville	95570 MOISSELLES
Société d'appartenance	
Inventeur 3	
Nom	ROBERT
Prénoms	Anne
Rue	23, rue Guynemer
Code postal et ville	94440 VILLECRESNE
Société d'appartenance	

Inventeur 4	
Nom	CANO
Prénoms	Jean-paul
Rue	17, rue Aristide Briand
Code postal et ville	94470 CHENNEVIERES SUR MARNE
Société d'appartenance	

DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE	
Signé par:	<p>CATHERINE Alain C.P.I. bm (92-1045 i) Cabinet HARLE ET PHELIP</p> 
Date	11 janv. 2001

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.